

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-163168

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 11/00

識別記号
101

庁内整理番号
7455-4J

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月15日

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ インクジェット記録用水性インク組成物

① 特 願 昭55-67225

② 出 願 昭55(1980)5月21日

③ 発 明 者 榎並茂和
平塚市西八幡1丁目4番3号バ
イロット万年筆株式会社平塚工
場内

④ 発 明 者 雪田康夫

平塚市西八幡1丁目4番3号バ
イロット万年筆株式会社平塚工
場内

⑤ 出 願 人 バイロット万年筆株式会社
東京都中央区京橋2丁目5番18
号

明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット記録用水性イン
ク組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 水溶性染料と、

(B) 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
と、

(C) ポリオールまたはその誘導体と、

(D) 水、

とを必須成分としたインクジェット記録用水性

インク組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はノズルの目詰りを発生せず、かつ高
い印字品質が得られるインクジェット記録用水
性インク組成物に関するものである。

インクジェット記録は基本的には微細なノズ
ル(通常、孔径は数十ミクロンから数百ミクロ
ン)から、インクを小滴として飛び出させて、
文字や図形を被記録体表面に記録する方法であ
る。

インクジェット記録方法としては、電圧素子
を用いて電気信号を機械振動に変換して、ノズ
ルヘッドに貯えられたインクを一滴ずつ噴射し、
文字や図形を被記録体表面に記録する方法、イン
クに0.02~0.05 kg/cm²の微小圧力を加え、
ノズル先端にメニスカスを形成させ、インクと
加速電極間に電界を加えて静電引力によりイン
クを加速電極方向に引出し微粒子化し、インク
流をON-OFF制御して記録する方法、インク
に0.02~0.05 kg/cm²の微小圧力を加え、ノ
ズル先端にメニスカスを形成させ、インクと加
速電極間に電界を加えて静電引力によりインク
を加速電極方向に引出し微粒子化し、偏向電極
に信号電圧を印加して飛翔方向を制御して記録
を行う方法、インクに1~10 kg/cm²の大きな
圧力を加え、ノズルから噴出させると共に、電
圧素子によりノズルに適当な周期の振動を与え
て安定なインク液滴を噴出させ、帯電電極によ
り選択されたインク液滴に荷電し、偏向電極に
より荷電インク液滴の飛翔方向を制御して記録

する方法などがある。

このようなインクジェット記 用に用いられるインクには、

- (1) ノズルの目詰りを発生させないこと、
 - (2) 印字の乾燥性が良いこと、
 - (3) 印字の滲みがないこと、
 - (4) 印字の耐水性が良いこと、
- などの特性が要求される。

しかし、現在までに数多くのインクジェット記録用インクが提案されているが、いずれの試みも前記した特性が兼備されたインク組成物を提供するものではなく、いずれかの限られた特性のみであり、しかもこのような特性も他の特性の犠牲の上にはじめて得られるものであつた。

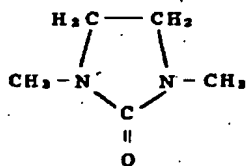
例えば、ポリエチレングリコールと水溶性染料および水より成るインクが知られているが、このインクではポリエチレングリコールの使用によりインクの乾燥によるノズルの目詰りを防止することはできるが、印字の速乾性、滲み、耐水性などの印字特性に欠点がある。

ることを見出し、この知見により本発明を完成した。すなわち、本発明は、

- (A) 水溶性染料と、
- (B) 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンと、
- (C) ポリオールまたはその誘導体と、
- (D) 水、

とを必須成分としたインクジェット記録用水性インク組成物である。

本発明のインクジェット記録用水性インク組成物は水溶性染料とポリオールまたはその誘導体と水とからなる溶液に次の構造式で示される1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを添加配合することを特徴としている。



前述のインクジェット記録に要求される特性

また、水、ジエチレングリコール、および水溶性染料を主成分とするインクが知られているが、このインクでは印字の速乾性、耐水性などの印字特性に欠点がありさらに、記録装置を長期運転休止した際に、インクの乾燥によるノズル目詰りを招き、また無機塩類が添加されると染料の変質や沈でんを防止できず、染料析出物が発生する。この染料析出物の発生は記録装置稼働中にノズルの目詰りを発生させることがある。

さらに、水溶性直接染料をグリセリンと水に溶解したインクも知られているが、このインクでは直接染料の使用によつて印字の耐水性はある程度向上できるものの、印字の速乾性に欠点があり、かつ染料析出物の発生によりノズルの目詰りなどを起こす。

本発明者はこのような問題の解決のため検討の結果、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを添加配合した水溶液型インクが、インクジェット記録に要求される前記特性を兼備でき

のうち、ノズルの目詰りはインクの保管や使用の際、ノズルの目詰りの原因となる固形物がインク中に析出することにより発生したり、あるいは記録の休止の際、ノズル周辺でインクが乾燥状態に晒されたとき生ずるが、この点1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンは吸湿作用が良好で水分を良く保持するうえに、水溶性染料や染料製造の過程で含まれる無機塩類、あるいはインク電導度調節のために添加される塩類を良く溶解し、インク中でこれらの析出を抑制することを見出した。このため、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを水溶性染料とポリオールまたはその誘導体と水とからなる溶液に添加配合したインクはノズルの目詰りを発生させないという特性が満足されるのである。また、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンはセルロースに対する親和力が強く、セルロースミセルに作用して水溶性染料の吸着を促進し、紙に記録した直後から染料が紙に定着されることを見出した。このため前述の他の特性、すな

わち印字の乾燥性、印字の滲み防止、および印字の耐水性を高めることができるのである。

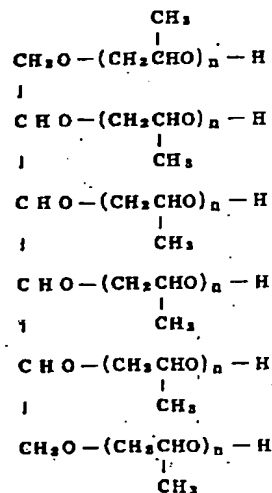
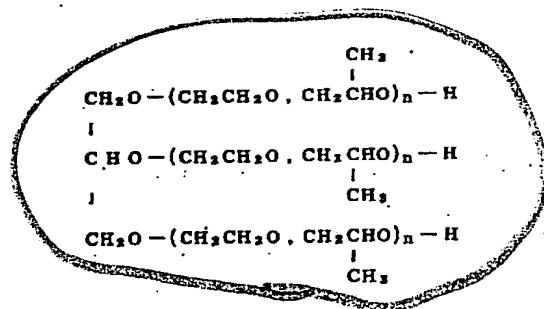
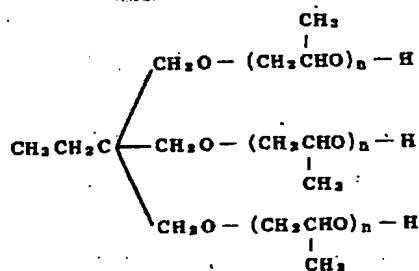
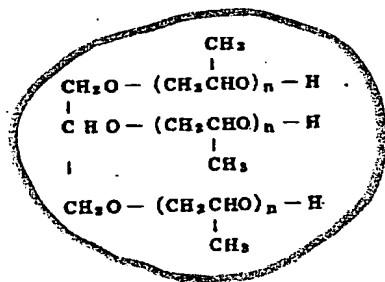
このほか、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン¹は通常の条件下では酸、アルカリ、光、酸素の影響を受けて反応することや分解することがないためインク組成を極めて安定にできる利点がある。さらに毒性が小さく、引火点、沸点が高いため安全性の高いインクにできる利点もある。

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの配合量は水溶性染料やポリオールまたはその誘導体の種類によつて多少異なるが大体3ないし30重量%の範囲内の量が適当である。3重量%以下、30重量%以上の量を用いてもある程度の効果はあるが、ノズルの目詰り防止と高い印字品質を得るといふ目的を確実に達成するには3重量%以上、30重量%以内の量を配合したほうがよい。

本発明に用いるポリオールまたはその誘導体は、エチレングリコール、プロピレングリコー

ル、ジエチレングリコール、グリセリンなども使用できるが、平均分子量200以上の液状で水溶性のポリエーテルポリオールまたはその誘導体の使用が好適である。すなわち、この化合物はインクが乾燥状態に晒された際のノズルの目詰り防止に効果があり、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンと併用して使用することが前述のインクジェットに要求される諸特性を完全に満すのでその使用は好ましいことである。ポリエーテルポリオールまたはその誘導体としてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコールや、それらのモノエーテル、ジエーテル、モノエステル、ジエステル、エーテル・エステルや下記の構造式で示される化合物の1種または2種以上を併用して使用できるが、この中でポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコールモノアルキルエー

テルの使用が最適である。



以上述べたポリオールまたはその誘導体の配合量は大体3ないし15重量%の範囲内の量が適当である。

本発明に用いる水溶性染料は、直接染料、塩基性染料、酸性染料、反応性染料、食品用色素などがあり、染料のC.I.名を用いて例示すると

直接染料：C.I.ダイレクトブラック19, 22, 32, 38, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 105, 106, 107, 108, 112, 113, 132, 146, 154, 194, C.I.ダイレクトイエロー26, 27, 33, 44, 85, 86, 87, 88, 100, C.I.ダイレクトオレンジ6, 8, 10, 26, 29, 39, 41, 49, 51, 102, C.I.ダイレクトレッド4, 9, 11, 13, 20, 23, 24, 31, 33, 37, 39, 44, 46, 62, 75, 79, 80, 81, 83, 84, 197, 224, 225, 226, 227, 230, C.I.ダイレクトバイオレット1, 7,

9, 12, 35, 48, 51, 90, 94, C.I.ダイレクトブルー1, 2, 6, 8, 15, 22, 25, 71, 76, 86, 98, 108, 120, 158, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 236, 237, 246, C.I.ダイレクトグリーン1, 6, 8, 28, 33, 37, 63, 64, C.I.ダイレクトブラウン1A, 2, 6, 25, 27, 44, 58, 95, 100, 101, 106, 112, 173, 194, 195, 209, 210, 211,

塩基性染料：C.I.ベシツクブラック2, 8, C.I.ベシツクイエロー1, 2, 11, 14, C.I.ベシツクオレンジ2, 15, C.I.ベシツクレッド1, 2, 12, C.I.ベシツクバイオレット1, 3, 10, 14, C.I.ベシツクブルー1, 5, 9, 24, 25, 26, C.I.ベシツクグリーン1, 4, C.I.ベシツクブラウン1, 12,

酸性染料：C.I.アシッドブラック1, 2, 31, C.I.アシッドイエロー1, 3, 7, 17, 23, 25, 36, 38, 44, 78, C.I.アシッドオレンジ7, 8, 10, 33, 56, C.I.アシッドレッド1, 13, 14, 18, 26, 27, 32, 35, 37, 51, 52, 80, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106, 129, 131, 154, C.I.アシッドバイオレット7, 15, 35, 41, 43, 49, C.I.アシッドブルー1, 7, 9, 22, 23, 27, 29, 40, 43, 45, 59, 78, 83, 90, 92, 93, 102, 120, C.I.アシッドグリーン3, 9, 12, 16, 20, 25, 41, C.I.アシッドブラウン4, 14,

反応性染料：C.I.リアクティブブラック1, 3, 5, 6, 8, 12, 14, C.I.リアクティブイエロー2, 12, 13, 17, C.I.リアクティブオレンジ2, 5, 7, 16, 24, C.I.リアクティブレッド7, 12, 15,

21, 23, 24, 35, 36, 42, 63, C.I.リアクティブバイオレット2, 4, 5, C.I.リアクティブブルー2, 5, 7, 14, 19, 20, 21, 27, 28, 37, 38, 40, 41, C.I.リアクティブグリーン5, 7, C.I.リアクティブブラウン1, 7, 16, 食品用色素：C.I.フッドイエロー3, 4, C.I.フッドレッド7, 9, 14, 52, 87, 92, 94, C.I.フッドバイオレット2, C.I.フッドブルー1, 2, C.I.フッドグリーン2

などがある。なかでも、被記録体が紙の場合には、最もすぐれた印字耐水性が得られる直接染料を用いるのが好適である。水溶性染料の配合量は0.5ないし7重量%の範囲内の量が適当である。

水溶性染料と1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンとポリオールまたはその誘導体と水とを配合し溶解してインクを作る際、その他の成分として防カビ剤、導電率調節のための各種

塩類、PH調節のための酸、アルカリ類、粘度調節のためのポリマー類、表面張力調節のための界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、N-メチル-2-ピロリドン、メトキシトリグリコール、ジメチルスルホキシドなどの溶剤を適宜に添加することができる。

したがって、本発明の水溶性インク組成物は(A)水溶性染料と、(B)1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンと、(C)ポリオールまたはその誘導体と、(D)水よりなる水性溶液に、所望により防カビ剤、塩類、酸類、アルカリ類、ポリマー類、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、溶剤を添加、溶解した水性インク組成物である。

次に、実施例と比較例を表にまとめて示す。

実施例1~9は水溶性染料とその他の成分を、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンとポリオールまたはその誘導体と水との混合液に溶解した後、0.5ミクロンの孔径のフィルタを用いて加圧濾過してインクを作成した。比較例1

成 分	実 施 例 (重量部)								
	2	3	4	5	6	7	8	9	
水溶性染料									
C.I.アッシュブラック 119	15			15					
C.I.ベシックブラック 8		0.8							
C.I.ダイレクトブラック 19			15		2				
C.I.ダイレクトブラック154						1	15	12	
C.I.ダイレクトブルー 6								15	
1,3-ジメチル-2-イミダゾ リジノン	5	15	10	5	20	10	4	5	18
ポリオールまたはその誘導体									
グリセリン	5								
ジエチレングリコール		5							
プロピレングリコール			8						
ポリエチレングリコール(平均分 子量300)				5	5	5			
ポリエチレングリコールモノメチ ルエーテル(平均分子量550)						5	12	5	
ポリ(オキシエチレン・オキシブ ロピレン)グリコールモノメチル エーテル(平均分子量220)								5	
イオン交換水	88.45	79.1	76.45	88.4	72.15	75.9	81.45	88.7	71.45
その他の成分									
1,2-ベンゾイソチアゾリン- 3-オン	0.05		0.05		0.05		0.05		0.05
P-オキシ安息香酸メチル		0.1		0.1		0.1		0.1	
リン酸二ナトリウム				0.8			1		
ピロリドンカルボン酸ナトリウム			4			3			4

~3は水溶性染料とその他の成分をポリオールと水の混合液に溶解する以外は実施例と同様の作り方でインクを作成した。

成 分	比 較 例 (重量部)		
	1	2	3
水溶性染料			
C.I.アッシュブルー 9			4
C.I.ダイレクトブラック 154		3	
C.I.ダイレクトブラック 19	5		
ポリオール			
グリセリン	10		
ジエチレングリコール		15	
ポリエチレングリコール			10
イオン交換水	84.8	80.95	85.95
その他の成分			
ジオキシン	0.1		
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン		0.05	0.05
P-オキシ安息香酸メチル	0.1		
亜硫酸ナトリウム		1	

次に実施例と比較例の試験結果を示す。

試験項目	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
インク中の固形物の析出の抑制	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○
インクの乾燥によるノズル目詰り防止	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎
印字速乾性	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	△	△	×
印字の滲み防止	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△
印字の耐水性	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	×

◎：非常に良い ○：良い △：やや悪い ×：悪い

試験方法は下記に従って行つた。

インク中の固形物の析出の抑制：インクを80℃で8時間保ち、固形物の発生の有無及び物性値（PH、表面張力、粘度、導電率、比重）の変化を試験した。

インクの乾燥によるノズル目詰り防止：ステンレス製ノズル（孔径6.0ミクロン）の孔の部分にインクを10マイクロリットル滴下し、ノズ

ルをシリカゲル乾燥剤を入れたガラス容量に密封し、80℃で10日間保持した後、インク噴射試験機に取り付け、噴射試験を行い、インクが正常に噴射するか否かを試験した。

印字の速乾性、滲み防止、耐水性：圧力パルス形インクジェットプリンター（試作機、ノズル孔径80ミクロン）を用いて紙に印字を行い、印字の乾燥時間及び印字の滲みを試験した。耐水性は、印字直後に紙を水に10秒間浸漬し、自然乾燥した後の汚れ程度を観察した。

上記の試験結果が示すように、本発明のインクは経時安定性にすぐれ、ノズルの目詰りを発生せず、かつ印字品質のすぐれた水性インクであり、インクジェット記録用インクとして、きわめて有用なものである。

特許出願人 パイロット万年筆株式会社